

インターカレートされた遷移金属カルコゲナイドのラマン散乱

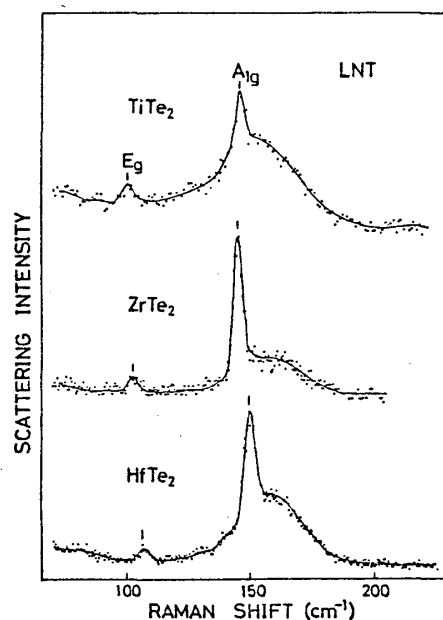
大阪大学工学部応用物理学科

荻行 正憲、中島 信一、三石 明善

§1. はじめに

遷移金属ダイカルコゲナイド（一般に MX_2 と表わされる。ここで M は遷移金属、 X は S 、 Se あるいは Te である。）は層状構造を有するものが多く、低次元系に特有の興味深い物性を示す。また、 MX_2 にはアルカリ金属や有機分子をインターカレートすることが可能であり、母体と異なる性質を持つ化合物を作り出すことができる。しかし、インターカレートされた MX_2 型結晶の格子振動はこれまであまり調べられていない。

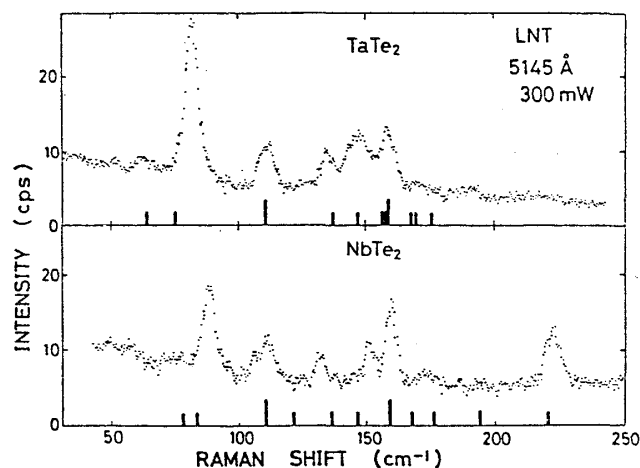
本研究では、1. MX_2 のうち、格子振動に関する研究が殆んど行なわれていない Te 化合物についてラマンスペクトルを測定し、結晶構造との関係について考察した。2. V 族遷移金属ダイカルコゲナイドに有機分子をインターカレートした化合物について、インターカレーション前後のラマンスペクトルの変化を調べ、原子間結合力や CDW 相転移に対するインターカレーションの影響について考察した。



第1図 $TiTe_2$ 、 $ZrTe_2$ 及び $HfTe_2$ の液体窒素温度におけるラマンスペクトル

§2. 遷移金属ダイテルライドのラマンスペクトル

第1図に IV 族遷移金属ダイテルライド（ $TiTe_2$ 、 $ZrTe_2$ 、 $HfTe_2$ ）のラマンスペクトルを示す。これらの化合物は $1T$ 構造をとり A_{1g} 及び E_g モード各々1本がラマン活性である。3つのスペクトルとも、約 100 cm^{-1} に E_g モード、約 150 cm^{-1} に A_{1g} モードが現われている。一方、第2図は $TaTe_2$ 及び $NbTe_2$ のラマンスペクトルであるが、 100 cm^{-1} 以下にも強いラマン線が観測され、全体にかなり複雑な構造をしている。これは、 $TaTe_2$ 及び $NbTe_2$ は normal な $1T$ 構造ではなく、



第2図 $TaTe_2$ 及び $NbTe_2$ の液体窒素温度におけるラマンスペクトル

金属原子が層内のy軸方向に、normalな構造に比べて3倍の周期で変位した様な超格子を作っていることによると考えられる。第2図の棒線は、まず Bromley の MX_2 一層のみを考える格子振動モデルを1D構造に適用してフォノンの分散曲線を計算し、次に歪んだ構造に応じて単純に分散曲線を folding して得たΓ点の振動数を示している。観測された振動数と計算値の分布はかなりよい一致を示している。

§3. インターカレーション化合物のラマン散乱

V族遷移金属ダイカルコゲナイドには様々なポリタイプが知られているが、このうち2Hポリタイプは種々の有機物のインターカレーションが可能である。インターカレーションによってラマン活性モード (A_{1g} , E_{2g}) のシフトがみられるが、第1表に室温におけるその値を示す。^{1,2)} 一般的な傾向としては、 A_{1g} モードの振動数がインターカレーションによって殆んどシフトしないのに対し、 E_{2g} モードはかなり高波数シフトする。これは、 E_{2g} モードの方が、インターカレーションによる長距離クーロン相互作用の変化に敏感であることによると考えられる。

第3図に 2H-TaSe₂ 及び TaSe₂(EDA)_p の A_{1g} 及び E_{2g} モードの振動数の温度変化を示す。2H-TaSe₂ は $T_0 = 122\text{K}$ で normal 相から incommensurate CDW 相に $T_d = 90\text{K}$ で incommensurate CDW 相から commensurate CDW 相へ相転移することが知られている。 E_{2g} モードの振動数は、2H-TaSe₂ では 100~200 K へかけて変化しているのに対し、TaSe₂(EDA)_p では 100 K 以下で大きく変化しているのがわかる。このことは、インターカレーションによってCDW転移点が低下したことを示唆しているが、電気抵抗の温度変化もこのことを支持している。2H-NbSe₂ でもこれと同様の結果が得られた。

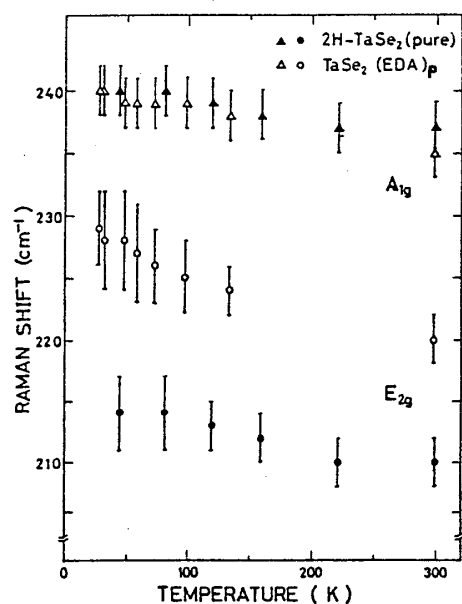
最後に、本研究は、旧大学院生、谷口隆氏(現、松下電器)、大今進氏(現、三洋電機)及び 大学院生、野口武志氏の協力を得て行なわれたものであり、ここに謝意を表したい。

参考文献

- 1) S. Nakashima et al.: Solid State Commun. 42 (1982) 601.
- 2) M. Hangyo et al.: to be published in Ferroelectrics

第1表 2Hポリタイプ遷移金属ダイカルコゲナイド及びそのインターカレーション化合物の A_{1g} 及び E_{2g} モードの振動数

Compound	$\omega(A_{1g})$ (cm^{-1})	$\omega(E_{2g})$ (cm^{-1})
2H-TaS ₂	400	286
TaS ₂ (EDA) _{0.3}	395	300
2H-TaSe ₂	234	207
TaSe ₂ (EDA) _p	235	220
2H-NbS ₂	379	309
NbS ₂ (pyridine) ^{1/2}	376	338
NbS ₂ (aniline) ^{1/2}	378	330
NbS ₂ (picolone) ^{1/2}	379	333
2H-NbSe ₂	228	237
NbSe ₂ (EDA) _{0.35}	230	265



第3図 2H-TaSe₂ 及び TaSe₂(EDA)_p の A_{1g} 及び E_{2g} モードの振動数の温度変化